

二氧化钛光催化材料的掺杂改性

刘江涛, 勾昱君, 钟晓晖, 李耀东

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 随着光催化技术不断发展成熟, 空气品质和生活用水安全等问题倍受关注, 二氧化钛作为新型光催化材料, 其原有的性能已不能满足人们的需要, 因此需要不断地突破改性。目前在二氧化钛改性方面以金属掺杂、非金属掺杂、共掺杂等技术为主, 通过提高二氧化钛比表面积, 抑制电子空穴的复合, 促进电子空穴对的分离, 达到增强二氧化钛光催化活性的目的。本文阐述了近年来二氧化钛的掺杂改性技术的发展现状, 并对二氧化钛改性技术的发展趋势进行了展望。

关键词: 二氧化钛; 光催化; 掺杂改性; 空气污染

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.010

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0063-06

近年来, 随着社会经济的不断发展, 人民生活水平不断提高, 各种污染问题扑面而来, 水污染和空气污染尤为严重, 已经引起了世界各国的关注。二氧化钛作为能够同时处理水污染和空气污染的光催化材料, 已经成为人们的热点研究对象^[1]。TiO₂是一种无毒无害的n型半导体材料, 并且能够在太阳光照下产生电子-空穴对, 并在电场力作用下移动到二氧化钛表面, 与空气中的水产生具有强氧化性的羟基自由基·OH和·O₂⁻, 从而将有机污染物降解为二氧化碳和水^[2-3]。因其禁带宽度为3.2 eV, 可见光几乎不可用, 只能通过紫外光照射而激发, 高复合率的光生电子空穴对使得TiO₂活性较低, 并且二氧化钛的物理完整性和光催化活性随着二氧化钛的老化而逐渐恶化^[4]。本文以降低禁带宽度、拓宽光照响应范围、增强二氧化钛催化活性为出发点, 归纳对比了当前二氧化钛掺杂改性的几种技术^[5]。

1 改性技术

1.1 共掺杂技术

共掺杂是由两种或两种以上的金属、非金属共同掺杂, 从而得到稳定、高效、催化性更好的材料的一种方法^[6]。

利用金属单质、吸附材料与二氧化钛的多功能耦合来降低电子-空穴对的复合率, 增强二氧化钛的催化活性, 提高对有机污染物的降解程度。王恩霞^[7]等采用溶胶凝胶法制备了Fe/TiO₂/CNTs光催化复合材料, 三价铁离子加入能够有效地降低TiO₂中电子-空穴对的复合, 同时经过多壁碳纳米管的修饰也可以有效地强化TiO₂光催化剂在可见光下的催化活性。Dong J^[8]等通过磁控溅射和热去湿技术制备了Cu/TiO₂/CNTs纳米复合材料, 比纯二氧化钛在太阳光照射下对亚甲基蓝水溶液的光催化降解效率提高了4倍。张红博^[9]等通过改进的Hummers法制备了氧化石墨, 利用水热法

收稿日期: 2019-01-03

作者简介: 刘江涛 (1996-), 男, 硕士在读, 主要研究方向为净化材料改性。

通信作者: 勾昱君 (1978-), 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。E-mail: hbtsgyj2008@163.com。

制备出了二氧化钛 / 聚乙烯亚胺 / 石墨烯纳米复合催化剂, 该催化剂的吸附性能远高于纯二氧化钛, 大大降低了光生电子 - 空穴对的复合速率。还利用水热法在 180℃ 下制备 Ni 掺杂 TiO₂/PEI/RGO 纳米复合催化剂以及 Pt 掺杂的石墨烯 / 二氧化钛 / 聚乙烯亚胺纳米复合催化剂, 经过修饰后的二氧化钛都极大地减小了禁带宽度, 提高了原有的催化活性。Islam M T 等^[10] 将富勒烯耦合的金纳米粒子负载到 TiO₂ 表面上, 增强了金纳米粒子掺杂的 TiO₂ 对甲基橙的光催化降解, 是原来 TiO₂ 的两倍多。靳政等^[11] 通过水热法在较低的温度下合成了 Cu/P25/石墨烯共掺杂的光催化剂, 并通过煅烧法制备了具有可见光活性的 In/C 共掺杂 P 25 的光催化剂, 其光催化所产生的氢是未改性 P 25 的 7.9 倍, 多元素的掺杂使得二氧化钛的光催化效率更近一步。

金属与非金属共同作用于二氧化钛可以有效地抑制电子 - 空穴对的复合, 降低禁带宽度, 增强可见光吸收能力。Lavand 等^[12] 采用微乳液法成功制备了碳铁共掺杂二氧化钛纳米颗粒的催化材料, 该复合材料具有较窄的带隙以及较强的可见光吸收能力, 同时抑制了电子 - 空穴对的复合, 在可见光照射下比未改性二氧化钛的效率提高了 78%。Nyamukamba 等^[13] 采用湿化学技术制备出不同含量的金 / 碳共掺杂的二氧化钛光催化剂, 并将其负载到熔融二氧化硅上, 在可见光下用甲基橙测试其光催化活性。金、碳的共同作用使得光催化剂的吸收边缘发生了显著红移, 当金含量为 1.0% 时, 金与碳的协同效应最好, 其中最低能隙为 2.45 eV。陈宇洋等^[14] 利用溶胶凝胶法制备出 TiO₂、TiO₂/ 碳球、Ag-AgCl/TiO₂ 两相复合的光催化材料和 Ag-AgCl/TiO₂/ 碳球三相复合的光催化材料。其光催化效果为: Ag-AgCl/TiO₂/C > Ag-AgCl/ TiO₂ > C/ TiO₂。Heshmatpour 等^[15] 采用溶胶凝胶法和原位化学氧化聚合法分别制备了 N-TiO₂/C 和 N-TiO₂/C/PANI 纳米复合材料, 使得二氧化钛纳米颗粒成功地负载到陶瓷表面, 这些复合材料的光催化性能为: (N-TiO₂/C/PANI) > N-TiO₂/C > 纯

TiO₂。该纳米复合材料的光催化活性与陶瓷基片和聚苯胺有关, 这是因为它增加了表面面积、多孔结构以及从钛到聚苯胺的电子转移, 从而增强了二氧化钛的氧化能力。

共掺杂中, 各元素之间的协同作用有利于对可见光的吸收, 增大材料比表面积、降低粒径尺寸以及抑制电子 - 空穴对的复合, 弥补了单掺杂中的不足^[16-18]。二氧化钛进行共掺杂改性后其对污染物的降解效率比单一金属掺杂后更高^[19]。

1.2 金属掺杂

金属掺杂是将杂质离子引入到二氧化钛晶格中, 进而影响二氧化钛内部载流子的某些过程来改变其光催化效果^[20]。

通过不同的工艺对二氧化钛进行金属单质掺杂, 可以提高对紫外光区和可见光的捕获能力, 提高降解效率。贾璐^[21] 等通过 Rb 掺杂优化了溶胶的配制, 用喷雾干燥改进了溶胶 - 凝胶法并制备了 Rb-TiO₂, 研究了焙烧温度对 TiO₂ 性能的影响。喷雾干燥能够进一步提高 Rb-TiO₂ 的光催化效果, 与自然陈化干燥制得的 Rb-TiO₂ 相比, 其光催化效果提高了 30% 以上。Rb 的掺杂使得 TiO₂ 光吸收区域向可见光红移, 强化了对太阳光的利用。Tang 等^[22] 通过水热法制备了尖峰型二氧化钛 / 金纳米粒子, 并采用光还原法制备出了对二氧化钛光捕获能力和电荷分离效率有很大提高的样品, 具有良好的光催化性能。在相同条件下与 P25 相比, 尖锐的二氧化钛 / 金纳米粒子对 RhB 和 CIP 的光催化降解率都有所提高, 分别增加了 2.09 和 1.37 倍。宋薇^[23] 等通过浸渍法对 P25 进行了 Fe 元素和 Cu 元素的掺杂改性, 制备出 Fe/TiO₂ 和 Cu/TiO₂ 复合材料。通过溶胶凝胶法和浸渍法制备了涂敷型 TiO₂, 提高了 TiO₂ 的表面积, 增加了紫外光区和可见光区的吸收率, 提高了光催化效率。

二氧化钛与金属氧化物的掺杂可以改善二氧化钛的禁带宽度, 提高对可见光的响应范围。Wodka 等^[24] 通过沉淀法制备了 Fe₂O₃/TiO₂ 复合材料, 并对合成的淡橙色光催化剂进行了表征, 结果表明沉积在二氧化钛表面的纳米颗粒会激发光

催化活性的增加,但 Fe_2O_3 并没有改变 TiO_2 的带隙能和导带能的位置。Lee等^[25]采用液相离子法(LPP)合成了对可见光有光催化反应的光催化剂。该方法通过在二氧化钛表面均匀地沉淀氧化钴纳米粒子,得到了禁带宽度为3.03 eV的氧化钴纳米粒子改性的二氧化钛光催化材料。虽然其禁带宽度小于P25(3.13eV),但是由于沉淀的氧化钴充当了晶体缺陷,从而使得催化剂的催化活性恶化,其可见光光催化活性及其在紫外线辐射下光催化作用的活性低于未改性的二氧化钛。李慧芳等^[26]通过一步法氨水解以四氯化钛为钛源制备了纳米二氧化钛,又以 Ag/AgCl 纳米粒子修饰 TiO_2 制备了 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{TiO}_2$ 粉末。宫磊等^[27]通过水热法制备了以瓜子皮为基底材料的纳米级二氧化钛,然后利用溶液共混法将磷酸银掺杂到二氧化钛上,制备出一种新型改性复合光催化剂。试验表明经20分钟超声震荡后,磷酸银与二氧化钛摩尔比为2:20时的复合材料在太阳光照下对亚甲基蓝的降解可达95%。

金属掺杂能够使吸收光谱红移,影响光生电子和空穴的运动情况(促进光生电子和空穴的分离)、调整其分布状态、改变其能带结构,进而达到改善 TiO_2 的光催化活性^[28-29]。

1.3 非金属掺杂

非金属掺杂是在二氧化钛晶格中掺杂非金属元素,从而在二氧化钛能带中形成“电子中转站”以降低能带,增强二氧化钛对可见光的吸收^[30]。

将 TiO_2 与石墨烯、碳纳米管、碳等材料的复合,不仅增大了 TiO_2 的比表面积,提高吸附特性,还拓展了可见光响应范围,能够使光生电子和空穴有效分离^[31-33]。宋健华等^[34]通过溶剂热法得到纳米级的石墨烯/二氧化钛复合物。该复合物具备良好的光催化性能,其吸附有机物能力和光降解有机物能力都超过其他复合物催化剂,循环降解甲基橙30次后其降解率仍然能达到93%。魏秋实等^[35]通过高压均质法剥离石墨粉并结合水热法沉积 TiO_2 制备出介孔花状 TiO_2 /纳米石墨片复合材料,与纯P25相比,因该材料的比表面积增大而提高了光催

化性能。Liu, Bo等^[36]采用微波水热煅烧法制备了生物炭掺杂二氧化钛复合材料,该复合材料的催化活性随水热温度的升高而提高。Wu等^[37]通过对汞的脱除试验,合成了以二氧化钛为载体负载多壁碳纳米管的光催化剂。与纯二氧化钛相比,多壁碳纳米管/二氧化钛因其比表面积大而具有更高的光催化性能。

二氧化钛与其他非金属材料的复合强化了其对各类空气污染物及水污染的光降解效率,通过不同的工艺增强了二氧化钛的各项物理、化学性能,使之具有更高的催化活性^[38-40]。Kakarla Raghava Reddy等^[41]通过水热合成法制备了以共轭聚合物聚苯胺和二氧化钛纳米粒子为基料的有机-无机光催化纳米复合材料。该材料在紫外光照射下对染料的降解比未改性的二氧化钛表现出更高的光催化活性。Lee H等^[42]通过液相离子法将氧化钴纳米颗粒沉淀在 TiO_2 表面。该方法合成的 TiO_2 光催化剂(CTP)的能带隙为3.03 eV,比P25的3.13 eV小很多。Gaidau C等^[43]采用水热法制备了二氧化硅掺杂的二氧化钛纳米颗粒,掺硅纳米颗粒制备的水热路线在提高光催化性能和耐热性方面显示出优势。Rahim, S等^[44]通过亚甲基蓝的形成和光分解试验证明,在二氧化钛中加入聚乙二醇可以提高二氧化钛纳米颗粒的光催化性能。

非金属掺杂降低了二氧化钛的能带,增强了对可见光的吸收,增大了比表面积,使得催化效率得到极大的提高^[45]。

金属掺杂对二氧化钛光吸收范围有所扩展,但还没有达到理想的效果^[46];非金属掺杂对二氧化钛的光催化活性在可见光区有显著的提高;共掺杂相当于综合了金属掺杂和非金属掺杂的优点,从紫外光区到可见光区都有很大的提高。然而对于二氧化钛共掺杂来说还有很长的路要走,更多材料之间的耦合配对需要发掘^[47]。

2 结 语

通过对二氧化钛进行各种修饰促进了电子空

穴的分离,同时也增加了对可见光的吸收,抑制了电子-空穴对的复合,增大了二氧化钛的比表面积,最终导致光催化性能的提高^[48-49]。

二氧化钛光催化在污水处理及净化空气中 VOC 起着十分重要的作用,然而对二氧化钛单一的改性还远远不够,我们需着手增加二氧化钛比表面积来提高其对污染物的吸附,减小禁带宽度来拓宽其对可见光的吸收。因此,未来我们需要探寻更为先进的制作工艺,对二氧化钛进行根本属性上的优化,同时对现有的掺杂工艺进行优化升级,更好地提升复合材料的光催化活性。最重要的是打破共掺杂的常规理论,采用三种及三种以上的金属、非金属材料共同作用于二氧化钛,多种材料的复合将会从各方面来弥补二氧化钛本质上的不足。这就需要今后学者对相关材料的共同作用进行深入研究,以期达到制备简单、价格低廉、性能优越的二氧化钛复合材料,而且多材料的复合将会是今后二氧化钛掺杂改性的热点课题。

参考文献:

- [1] Abdullah M, Kamarudin S K. Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76:212-225.
- [2] 莫秋燕, 曾凡菊, 张颂, 等. TiO₂ 光催化原理及其应用综述[J]. 科学技术创新, 2018(30):79-80.
- Mo Q Y, Zeng F J, Zhang S, Wu Jiayin. Overview of the principle and application of tio₂ photocatalysis [J]. Scientific and Technological Innovation, 2018 (30): 79-80
- [3] 韩金轩, 甘子萱, 白美玲, 毕菲. 改性二氧化钛纳米材料的研究进展[J]. 云南化工, 2018,45(4):6-7.
- Han J X, Gan Z X, Bai M L Bi F. Research progress of modified titanium dioxide nanomaterials [J]. Yunnan Chemical Technology, 2018,45 (4): 6-7
- [4] Riccardo P, Dario B, Mariapia P, et al. Self-cleaning building materials: The multifaceted effects of titanium dioxide[J]. Construction and Building Materials, 2018, 182:126-133.
- [5] 李猛, 姚宇健, 张轩, 等. 薄层复合膜的纳米改性: 设计、制备及应用[J]. 化工进展, 2019,38(1):365-381.
- Li M, Yao Yu J, Zhang X, Wang L J. Nano modification of thin-layer composite membrane: design, preparation and application [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019,38 (1): 365-381
- [6] 徐斌斌, 傅深渊, 刘丽娜. 掺杂型 TiO₂ 光催化研究的最新进展[J]. 化工新型材料, 2017,45(1):38-40.
- Xu B B, Fu S Y, Liu L N. The latest progress in the study of doped TiO₂ photocatalysis [J]. New Chemical Materials, 2017,45 (1): 38-40
- [7] 王恩霞. 碳纳米管负载二氧化钛的制备及对有机物光催化性能的研究[D]. 天津工业大学, 2017.
- Wang E X. Preparation of titanium dioxide supported on carbon nanotubes and Study on Photocatalytic Properties of organic compounds [D]. Tiangong University, 2017
- [8] Dong J, Ye J, Ariyanti D, et al. Enhancing photocatalytic activities of titanium dioxide via well-dispersed copper nanoparticles[J]. Chemosphere, 2018, 204:193-201.
- [9] 张红博. 掺杂改性 TiO₂ 纳米复合催化剂的制备及光催化性能的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- Zhang H B. Study on Preparation and photocatalytic performance of doped modified TiO₂ nanocomposite catalyst [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018
- [10] Islam M T, Jing H, Yang T, et al. Fullerene Stabilized Gold Nanoparticle Supported on Titanium Dioxide for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange and Catalytic Reduction of 4-nitrophenol[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018:S221334371830277X.
- [11] 靳政. 高效掺杂 P25 改性材料的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
- Preparation and properties of p25 modified materials with high efficiency doping [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2018.
- [12] Lavand A B, Bhatu M N, Malghe Y S. Visible light photocatalytic degradation of malachite green using modified titania[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2018:S2238785416300527.
- [13] Nyamukamba P, Tichagwa L, Okoh O, et al. Visible active gold/carbon co-doped titanium dioxide photocatalytic nanoparticles for the removal of dyes in water[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 76:25-30.
- [14] 陈宇洋, 徐帆, 朱建君. Ag-AgCl、C 对 TiO₂ 光催化剂的改性研究[J]. 安徽化工, 2018,44(1):44-48.
- Chen Y Y, Xu F, Zhu J J. Study on the modification of TiO₂ photocatalyst by Ag AgCl, C [J]. Anhui Chemical Industry, 2018,44 (1): 44-48.
- [15] Heshmatpour F, Zarrin S. A probe into the effect of fixing the titanium dioxide by a conductive polymer and ceramic on the photocatalytic activity for degradation of organic

- pollutants[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 346:431-443.
- [16] Salomatina E V, Sharova A Y, Chesnokov S A, et al. Photocatalytic properties of organic-inorganic copolymers of poly(titanium oxide) in the 4-nitrophenol decomposition[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 369:166-173.
- [17] Zhang Q, Chen X, Ye, Shengying, et al. Photocatalytic degradation of ethylene using titanium dioxide nanotube arrays with Ag doped and irradiated by γ -ray radiolysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 203:673-683.
- [18] 丁瑞华. 碳纳米管增强金属基复合材料的研究现状 [J]. 热加工工艺, 2017(14):19-22.
- Ding Ruihua. Research status of carbon nanotubes reinforced metal matrix composites [J]. Hot Working Technology, 2017 (14): 19-22.
- [19] 王春艳, 林爱军, 尤勇. 二氧化钛光催化剂治理室内空气污染研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(11):1019-1022.
- Wang Chunyan, Lin Aijun, you Yong. Research progress of titanium dioxide photocatalyst for indoor air pollution [J]. Journal of Environment and Health, 2011, 28 (11): 1019-1022
- [20] 钱竞天, 王秀芳, 王晓萃, 等. 二氧化钛基材料的研究进展 [J]. 山东化工, 2018, 47(17):59-60.
- Qian Jingtian, Wang Xiufang, Wang Xiaocui, Li Bo, Shang Xili. Research progress of titanium dioxide based materials [J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47 (17): 59-60
- [21] 贾璐. Rb-TiO₂ 材料的制备及光催化机理的研究 [D]. 北京有色金属研究总院, 2018.
- Jia Lu. Study on the preparation and photocatalytic mechanism of RbTiO₂ material [D]. General Research Institute for Nonferrous Metals, 2018.
- [22] Tang Y, Sun H, Shang Y, et al. Spiky nanohybrids of titanium dioxide/gold nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation and anti-bacterial property[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018.
- [23] 宋薇. 二氧化钛改性及涂覆方式对其光催化降解甲苯的研究 [D]. 郑州大学, 2018.
- Song Wei. Study on photocatalytic degradation of toluene by titanium dioxide modification and coating method [D]. Zhengzhou University, 2018
- [24] Wodka D, Socha R P, Bielańska, El?bieta, et al. Photocatalytic activity of titanium dioxide modified by Fe₂O₃ nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2014, 319:173-180002E.
- [25] Lee H, Park Y K, Kim S J, et al. Titanium dioxide modification with cobalt oxide nanoparticles for photocatalysis[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 32(Complete):S1226086X15004062.
- [26] 李慧芳. 二氧化钛光催化技术治理室内甲醛的研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
- Li Huifang. Study on the treatment of indoor formaldehyde by titanium dioxide photocatalytic technology [D]. zhengzhou: Henan University of Technology, 2018.
- [27] 宫磊, 王在钊, 刘远峰, 等. 磷酸银改性二氧化钛可见光光催化性能 [J]. 青岛科技大学学报, 自然科学版, 2018, 39(2):61-67.
- Gong Lei, Wang zaizhao, Liu Yuanfeng, Wang linkun. Visible light photocatalytic performance of silver phosphate modified titanium dioxide [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2018, 39 (2): 61-67.
- [28] 宋娟娟, 杨云波. 金属掺杂 TiO₂ 纳米材料光催化性能研究进展 [J]. 广州化工, 2018, 46(1):19-21.
- Song JUANJUAN, Yang Yunbo. Research progress in photocatalytic performance of metal doped TiO₂ nanomaterials [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46 (1): 19-21.
- [29] Zhu Y, Xu S, Dan Y. Photocatalytic degradation of methyl orange using polythiophene/titanium dioxide composites[J]. Reactive & Functional Polymers, 2010, 70(5):282-287.
- [30] Znaidi L, Se' raphimova R, Bocquet J F, et al. [J]. Materials Research Bulletin, 2011, 36(5-6):811-825.
- [31] Li Y, Bian Y, Qin H, et al. Photocatalytic reduction behavior of hexavalent chromium on hydroxyl modified titanium dioxide[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206(Complete):293-299.
- [32] 罗金华, 张树立. 二氧化钛 / 石墨烯复合材料制备工艺研究 [J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(6):69-75.
- Luo Jinhua, Zhang Zhu. Study on the preparation process of titanium dioxide / graphene composite [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39 (6): 69-75.
- [33] Fang W, Xing M, Zhang J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology C Photochemistry Reviews, 2017, 32:21-39.
- [34] 宋健华. 二氧化钛纳米复合材料的制备及其光催化性能研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2018.
- Song Jianhua. Preparation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanocomposites [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2018.
- [35] 魏秋实. 二氧化钛的表面改性和复合改性及其在水处理中的应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- Wei Qiushi. Surface modification and composite modification of titanium dioxide and its application in water treatment [D]. Guangzhou South China University of Technology, 2018.

- [36]Liu B , Liu S , Meng L Y , et al. Microwave-hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of biomass charcoal/TiO₂, nanocomposites[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2017:S1319610317301102.
- [37]Hao W , Jiaying S , Dongxu Q , et al. Photocatalytic removal of elemental mercury from flue gas using multi-walled carbon nanotubes impregnated with titanium dioxide[J]. Fuel, 2018, 230:218-225.
- [38]Barbieriková, Zuzana, Pli?ingrová, Eva, Motlochová, Monika, et al. N-doped titanium dioxide nanosheets: Preparation, characterization and UV/visible-light activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018:S0926337318302522.
- [39]Shi H, Na L, Sun Z, et al. Interface modification of titanium dioxide nanoparticles by titanium-substituted polyoxometalate doping for improvement of photoconductivity and gas sensing applications[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2018:S0022369718302476.
- [40]彭晓叶, 汤嘉雯, 杨钧岩, 等. 硫掺杂二氧化钛的光催化活性及其对微囊藻毒素的降解 [J]. 水生态学杂志, 2018,39(5):95-103.
- Peng Xiaoye, Tang Jiawen, Yang Junyan, sun Weifeng, Wang Xuna, Jiang min. photocatalytic activity of sulfur doped titanium dioxide and its degradation of microcystins [J].Journal of Hydroecology, 2018,39 (5): 95-103.
- [41]Reddy K R , Karthik K V , Prasad S B B , et al. Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts[J]. Polyhedron, 2016.
- [42]Lee H , Park Y K , Kim S J , et al. Titanium dioxide modification with cobalt oxide nanoparticles for photocatalysis[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 32:259-263.
- [43]GaidauC ,Petica A , Ignat M , et al. Preparation of Silica Doped Titania Nanoparticles with Thermal Stability and Photocatalytic Properties and their Application for Leather Surface Functionalization[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016:S1878535216301460.
- [44]Rahim S ,SasaniGhamsari M , Radiman S . Surface modification of titanium oxide nanocrystals with PEG[J]. Scientia Iranica, 2012, 19(3):948-953.
- [45]HeshmatpourF ,Zarrin S . A probe into the effect of fixing the titanium dioxide by a conductive polymer and ceramic on the photocatalytic activity for degradation of organic pollutants[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 346:431-443.
- [46]崔玉民, 陶栋梁, 王彩华, 等. 二氧化钛在光催化环保涂料领域中的应用研究进展 [J]. 材料保护, 2018,51(11):121-126+143.
- Cui Yumin, Tao Dongliang, Wang Caihua, Yin Rongcan, Wu Bin. Application and research progress of titanium dioxide in the field of photocatalytic environmental protection coatings [J]. MaterialsProtection, 2018,51 (11): 121-126 + 143
- [47]Chen X . Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(8):839-851.
- [48]AtchudanR ,Nesakumar J I E T , Perumal S , et al. Effective photocatalytic degradation of anthropogenic dyes using graphene oxide grafting titanium dioxide nanoparticles under UV-light irradiation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 333:92-104.
- [49]Fang W , Xing M , Zhang J . Modifications on Reduced Titanium Dioxide Photocatalysts: A Review[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2017:S1389556717300321.

Doping Modification of Titanium Dioxide Photocatalytic Materials

Liu Jiangtao, Gou Yujun, Zhong Xiaohui, Li Yaodong

(College of Metallurgy and Energy, North China University Of Science And Technology, Tangshan, Hebei,China)

Abstract: With the development of photocatalytic technology, air quality and water safety have attracted much attention. As a new type of photocatalytic material, titanium dioxide's original performance can not meet people's needs, so it needs to break through the modification constantly. At present, metal doping, non-metal doping and co-doping are the main technologies in the modification of titanium dioxide. The purpose of enhancing photocatalytic activity of titanium dioxide is to increase the specific surface area of titanium dioxide, inhibit the recombination of electron holes and promote the separation of electron hole pairs. In this paper, the development status of doping modification technology of titanium dioxide in recent years is described, and the development trend of doping modification technology of titanium dioxide is prospected.

Keywords: Titanium Dioxide; Photocatalysis; Doping modification; Air pollution